

(54) PRODUCTION OF PHOTOMASK BLANK

(11) 5-297570 (A) (43) 12.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-99567 (22) 20.4.1992
 (71) TOPPAN PRINTING CO LTD (72) KEIJI TANAKA(4)
 (51) Int. Cl⁵. G03F1/08, C23C14/06, H01L21/027

PURPOSE: To produce a photomask blank for obtaining a high quality photomask having high dimensional precision of the pattern and high positional precision and free from defects by providing a chromium-based light shielding film having dense grains and low stress.

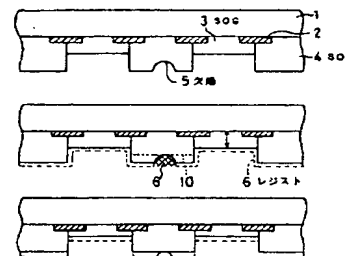
CONSTITUTION: When a light shielding film is formed on a transparent substrate by sputtering or vapor deposition to produce a photomask blank, chromium contg. 3-15wt.% nitrogen is used as a target for sputtering or an evaporating source material and the thickness of the formed light shielding film is regulated to 400-1,000 Å.

(54) METHOD FOR CORRECTING PHASE SHIFT MASK

(11) 5-297571 (A) (43) 12.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-98045 (22) 17.4.1992
 (71) OKI ELECTRIC IND CO LTD (72) TARO SAITO
 (51) Int. Cl⁵. G03F1/08, H01L21/027, H01L21/302

PURPOSE: To obtain the phase shift mask with which a correction stage is easy and which has high reliability by forming a resist in a defective part and etching a shifter until this resist is eliminated.

CONSTITUTION: The resist film thickness of the part of the defect 5 increases slightly from the resist film thickness of the other parts if the negative resist 6 is thinly applied over the entire surface of the shifters 3, 4. The resist 6, therefore, remains only in the defective part 5 if the resist 6 is etched overall. The resist is thereafter developed and is exposed at such an exposure at which the film thickness of the resist 6 remaining in the defective part 5 decreases to about 1/2. This exposure is determined as the etching rate of the resist is about 2:1 of SOG(Spin on Glass). Namely, the resist 6 of the defective part 5 is etched at a speed of about 1/2 times the speed of the SOG 3, 4. At the time of executing the etching which is the next treatment. The resist is developed after the treatment and the entire surface of the masks 3, 4 is dry etched down to a broken line 10, i.e., to the depth at which the defect 5 disappears, by which the mask free from the defect 5 is obtd.



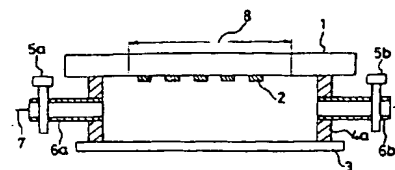
1: glass substrate, 2: Cr pattern

(54) RETICULE WITH PELLICLE FILM AND METHOD FOR REMOVING FOREIGN MATTER THEREOF

(11) 5-297572 (A) (43) 12.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-130237 (22) 22.4.1992
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) SACHIKO HATTORI
 (51) Int. Cl⁵. G03F1/14, H01L21/027

PURPOSE: To obtain the reticule with a pellicle film which enables the removal of the foreign matter existing in the space between the pellicle film and the reticule from the transfer region of a mask pattern while the pellicle film is held attached.

CONSTITUTION: Vent ports 6a, 6b which can be opened and closed by stop valves 5a, 5b are provided in the positions facing each other of a pellicle film supporting frame 4a supporting the pellicle film 3 and the foreign matter sticking to a mask pattern 2 is removed by passing gas 7 from the vent ports 6a, 6b. As a result, the laboriousness of resticking the pellicle film after removing the foreign matter is eliminated.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297570

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----------------|---------|
| G 0 3 F 1/08 | G | 7369-2H | | |
| C 2 3 C 14/06 | | 7308-4K | | |
| H 0 1 L 21/027 | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 3 0 1 P |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-99567

(22)出願日 平成4年(1992)4月20日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 田中 啓司

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 福原 信彦

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 西山 泰史

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトマスクブランクの製造方法

(57)【要約】

【目的】緻密な結晶粒でしかも低応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点で高品質なフォトマスクを得るためのフォトマスクブランクの製造方法を提供する。

【構成】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3～15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項2】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、IC、LSIもしくはVLSI等々に代表される半導体集積回路や、あるいはCCD用やLCD用等のカラーフィルタなどの製造に使用されるフォトマスクのために供されるブランク、詳細には遮光膜パターンを有したフォトマスクの製造に供されるフォトマスクブランクの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】IC、LSIもしくはVLSI等に代表される半導体集積回路の製造など広範囲な用途に用いられているいわゆるフォトマスクは、最も一般的なものとしては、透明基板上に遮光膜（一般にはクロムを材質とする）や、あるいは反射防止膜付き遮光膜を形成したフォトマスクブランクに、所定のパターンを光や電子線等を用いたリソグラフィ法により作製したものである。フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜の形成方法としては、精密に研磨・洗浄されかつ断裁されてある合成石英ガラス基板上に、純粋な金属クロムからなるターゲットを用いてスパッタリング法により膜を形成する方法が、通常の代表的な一例として挙げることができる。

【0003】フォトマスクブランクおよびフォトマスクは、表面に付着した有機物系の汚れやホコリを除去するために酸洗浄やブラシによるスクラブ洗浄が施されるのが通常であるが、クロム遮光膜が金属クロム薄膜からなる場合は、前記洗浄に対して化学的あるいは物理的に十分な耐性を有していない。そのために、通常は成膜時に酸素や窒素等の異種元素を導入し、反応性スパッタリング法を行い、クロム酸化物やクロム窒化物等の化合物組成膜にしたりすることによって耐性の向上を計っている。特開昭61-170743号公報によって提案されているように、クロム窒化物からなるシースルー薄膜を、スパッタリング・ターゲットとして窒化クロム製ターゲットを用いて形成する製造方法もそれらの一例である。

【0004】半導体の高集積化に伴い、フォトマスクの

パターンの寸法精度や位置精度等の品質の向上が要求されるが、フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜として見た場合には、フォトマスク上のパターンをシリコンウェハー等に光リソグラフィ法により転写する際に用いられる光源の性質（波長、エネルギー等）を考慮してクロム遮光膜および反射防止膜の特性を設計する必要がある、また当然のことながら洗浄等における欠陥発生の無いような膜が要求される。

【0005】しかし、上記の如く、スパッタリングもしくは蒸着中にクロムを酸素や窒素等と反応させ化合物組成膜を形成する方法では、基板上に形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力および光学的特性等を制御することが困難であり、クロム遮光膜としての品質上のバラツキが少なくない。そして、スパッタリング・ターゲットに窒化クロム製ターゲットを用いる方法でも、光学的特性等、特に内部応力を制御するためには窒化クロムターゲットの組成の最適化が必要であるが、特開昭61-170743号公報に示されたシースルーマスク用ブランクの製造方法においては内部応力の制御については全く述べられていない。以上の如く、半導体の高集積化に伴うフォトマスクへの要求仕様を満たすべき特性を具備した遮光膜を安定して生産するためには、膜を形成する時の条件の不安定性を取り除く必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を鑑みなされたものであり、その目的とするところは、緻密な結晶粒でしかも低い内部応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点でも高品質なフォトマスクを得るためのフォトマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明が提供する手段は、すなわち、透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法である。

【0008】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする前記のフォトマスクブランクの製造方法である。

【0009】以下に、本発明をスパッタリング法について詳細に説明する。ターゲット材料である窒化クロム中の窒素含有量は、それら材料の製造上の問題もあるが、主には、形成された薄膜に要求される種々の特性に基づいて決定される。

【0010】例えば、フォトリソに要求される光学的特性の一つとして遮光膜の光学濃度がある。これは、透明基板上に成膜される薄膜（ここでは窒化クロム薄膜）中に含まれる窒素含有量や薄膜の厚さに大きく依存する。窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量が増加するに伴って、形成された薄膜の光学濃度はしだいに減少する。また、窒化クロム薄膜の厚さがしだいに薄くなるに伴い、形成された薄膜の光学濃度はやはりしだいに減少する。フォトリソの製造段階で確保するパターンの形状および欠陥等の品質上の問題からは、遮光膜はなるべく薄い方が一般に望ましく、そこで、光学濃度がある値以上の品質を確保する一方で、膜厚は出来るだけ薄いものが得られるように製造される。また、フォトリソブランクの製造段階で、窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量があまりに多すぎると、スパッタリング法により成膜を施す際の成膜速度が遅くなり、これは前記窒素含有量が増加するに伴い、成膜に要する時間がしだいに長くなっていく傾向がある。

【0011】基板上に形成された窒化クロム遮光膜の結晶粒の大きさや表面の平滑性は、スパッタリング法を施す際の真空室内のガス圧力により大きく影響される。アルゴン等の不活性ガスを真空室内に導入し、安定な放電が得られるガス圧力下において、低圧側（0.2 Pa程度）では緻密で表面が平滑なものが、また高圧側（1 Pa程度）ではSEM（走査型電子顕微鏡）で容易に結晶粒が確認出来るようないわゆる粗いものが形成される。結晶粒が緻密な窒化クロム遮光膜は、結晶粒が比較的大きなものに比べて、パターンニング（一般には、紫外線や電子線等を使用したリソグラフィ法による）によって得られる薄膜パターンのエッジ形状が良好である。

【0012】このような条件下で、内部応力が低くかつ表面強度や耐薬品性等の特性を満足する遮光膜を得るためには、窒化クロム製ターゲットの窒素含有量が3重量パーセント以上の組成であることが好ましい。

【0013】そこで、生産性をも考慮にいれて、良好な光学的特性や低い内部応力等を得るために鋭意検討した結果、前記スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料とする窒化クロムの組成は、好ましくは窒素含有量は3乃至15重量パーセント、特には6乃至12重量パーセントのものが適当であり、成膜された遮光膜の膜厚は400乃至1000 Åであり、光学濃度は（例えばフォトリソとして）使用される際の光（あるいは広義の電磁波）の波長域で2.0以上であることが好ましい。

【0014】尚、成膜方法や装置によっては、基板上に形成される薄膜の、結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力、および光学的特性等が変化することから、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料である窒化クロムに対し、その組成に応じた最適な条件を設定して成膜を行う。

【0015】また、前記窒化クロム遮光膜の上側もしくは

は下側の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設ける場合、これらの反射防止膜が有する内部応力を、前記窒化クロム遮光膜が有する内部応力によって緩和させられるような前記クロム遮光膜を形成するのが好ましい。

【0016】尚、本発明はCCDやLCD用等のカラーフィルタに設けられる遮光パターン（いわゆるブラックマトリクス、ブラックパターン等）に使用される遮光膜の製造にも応用可能である。

10 【0017】

【作用】本発明は、一定の組成からなる窒化クロムをスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料として用いるので、スパッタリング法もしくは真空蒸着法を施している最中にクロムを酸素や窒素等と反応させる従来の方式と比べて、成膜時の真空室内のガス圧力の制御が容易である。

20 【0018】詳しくは、例えばスパッタリングの際の真空室内の放電ガスであるアルゴン等の不活性ガス圧力の制御だけで、最適な条件のもとで形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性および光学的特性等が変化しない範囲で、一定の組成を有したクロムを主成分とする窒化クロム遮光膜の内部応力を制御できる。

【0019】また、成膜時に窒素等の異種元素をガスとして導入する必要がないので、窒素等のガスとアルゴン等の不活性ガスとの真空室内での分圧や全圧の制御上のバラツキを軽減できるために、品質の安定した窒化クロム遮光膜を形成することができる。以下、本発明の実施例を示すが、この発明は実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

30 【0020】

【実施例】表面を精密に研磨した合成石英ガラス基板上に、平板型直流マグネトロン・スパッタリング装置にて、窒素含有量が6重量パーセントの窒化クロムからなるターゲットを用いて、アルゴンガス圧力0.3 Paの下でスパッタリング法を施し、厚さが約1000 Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

40 【0021】この窒化クロム遮光膜はXRD解析の結果によると、Crと β -Cr₂Nとからなる結晶構造を有しており、SEMを用いて10万倍で観察してみても結晶粒が確認できないくらいに緻密な膜であった。また、得られた窒化クロム遮光膜を有するフォトリソブランクを濃硫酸／過酸化水素水＝3／1（容量比）からなる混合液に2時間浸漬したにもかかわらず、溶解による膜厚の減少や光学濃度の変化は無かった。さらに、前記の条件で作製した窒化クロム遮光膜の、内部応力による基板の反りの変化量は、既存のクロム単層膜の場合と比較したところ、僅か10分の1未満であった。

50 【0022】次に、前記の条件の下で、光学濃度値が3.0になるように膜厚を制御したフォトリソブランクを作製し、回転塗布法により窒化クロム遮光膜上にフ

ोटレジスト層を形成し、その後に所定のパターンを有するマスクを介して露光装置を用いて露光し、現像処理を施し、その後に残ったフォトレジストのパターンをエッチングマスクとして、前記窒化クロム遮光膜をいわゆるクロムエッチャントを用いてエッチングした。

【0023】得られた窒化クロム遮光膜からなるパターンは、現在市販されているクロム単層膜のパターンと比較したところ、テーパーが無くしかも形状が良好なものであった。

【0024】

【比較例】実施例と同様に平板型直流マグネトロン・スパッタリング装置を用いて、合成石英ガラス基板上にスパッタリング法を施した。但し、金属クロム製ターゲットを用い、かつ成膜中はアルゴンガスに窒素ガスを導入し、アルゴンガス中の窒素ガス分圧を変えて、全ガス圧力0.3Paの下で、厚さが約1000Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

【0025】その結果、窒素ガス分圧が23%の場合、前記実施例と同じ結晶構造を有する窒化クロム遮光膜が得られたが、その内部応力は前記実施例と比較して約2倍という大きな値であった。また、実施例と同じ光学濃度値3.0を得るためには、膜厚をさらに50Å程度も厚くする必要があった。

*

*【0026】次に、窒化クロム遮光膜の内部応力が小さくなる窒素ガス分圧15%の条件下で作製したところ、窒化クロム遮光膜は濃硫酸/過酸化水素水=3/1(容量比)混合液に対して、十分な耐性が得られておらず前記実施例の場合ほどには遠く及ばなかった。

【0027】

【発明の効果】以上、詳細に述べたように、本発明によればスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が、窒素を含有したクロムであり、好ましくは窒素含有量が3~15重量パーセント、特に6~12重量パーセントというある一定した組成の化合物であることから、成膜時の真空室内のガス圧力の適切な制御が格段に容易になり、特にスパッタリング法の場合には、真空室内での放電ガスとしてのアルゴン等の不活性ガス圧力のみでの制御のもとで、緻密な結晶粒が形成可能なガス圧力の範囲を維持しつつ、光学的特性、内部応力等を良好な品質で製造する安定して制御し(窒化)クロム遮光膜を形成することができる。したがって、内部応力の低くなるように制御された一定の組成の窒化クロム遮光膜を有するフォトマスクブランクを安定して容易に製造することができ、前記のような高品質のフォトマスクを安定して製造するために供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 敬

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

※(72)発明者 対比地 武博

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

※30